

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

10/527511

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/026944 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 77/26,
77/388, C08L 83/08[DE/DE]; Zum Lehnsgut 33, 01665 Diera (DE). SCHEIM,
Uwe [DE/DE]; Romerstr. 4, 01640 Coswig (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009823

(74) Anwälte: BUDCZINSKI, Angelika usw.; Wacker-
Chemie GmbH, Zentralbereich PML, Hanns-Seidel-Platz
4, 81737 München (DE).(22) Internationales Anmeldedatum:
4. September 2003 (04.09.2003)(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, PL, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 42 415.2 12. September 2002 (12.09.2002) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Sei-
del-Platz 4, 81737 München (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZICHE, Wolfgang

(54) Title: ORGANOPOLYSILOXANES AND THE USE THEREOF IN SUBSTANCES THAT CAN BE CROSS-LINKED AT
ROOM TEMPERATURE(54) Bezeichnung: ORGANOPOLYSILOXANE UND DEREN EINSATZ IN BEI RAUMTEMPERATUR VERNETZBAREN
MASSEN(57) Abstract: The invention relates to organopolysiloxanes containing at least one unit of formula (I) $R_2SiO_{2/2}$, at least one unit of
formula (II) $(R^3O)R_2SiO_{1/2}$, and at least one unit of formula (III) $(R^1R^2N-CR^{10}_2)RSiO_{2/2}$, whereby the radicals and indices have the
meanings as cited in Claim 1. The invention also relates to the production of these organopolysiloxanes and to their use in substances
that can be cross-linked at room temperature, particularly in those that cross-link while alcohols are separated.(57) Zusammenfassung: Organopolysiloxane enthaltend mindestens eine Einheit der Formel $R_2SiO_{2/2}$ (I), mindestens eine Einheit
der Formel $(R^3O)R_2SiO_{1/2}$ (II) sowie mindestens eine Einheit der Formel $(R^1R^2N-CR^{10}_2)RSiO_{2/2}$ (III), wobei die Reste und Indices die
in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, deren Herstellung sowie deren Einsatz in bei Raumtemperatur vernetzbaren Massen,
insbesondere solchen, die unter Abspaltung von Alkoholen vernetzen.

WO 2004/026944 A1

Organopolysiloxane und deren Einsatz in bei Raumtemperatur vernetzbaren Massen

Die Erfindung betrifft stickstoffhaltige Reste aufweisende Organopolysiloxane, deren Herstellung sowie deren Einsatz in bei
5 Raumtemperatur vernetzbaren Massen, insbesondere solchen, die unter Abspaltung von Alkoholen vernetzen.

Polymere auf Siloxanbasis für RTV-Massen sind allgemein bekannt, wie alkoxysilylalkylenendständige (siehe z.B. US-A 6, 037,434) oder alkoxysilylendständige (siehe z.B. EP-A 1 006 146). Aus ökonomischen und technischen Gründen steht für die Produktion von RTV-Kautschuken nur eine begrenzte Palette von Polymerviskositäten zur Verfügung. Für niedermolekulare Dicht-
15 stoffe sind jedoch höherviskose Polymere gefragt, die bevorzugt im Zuge der Herstellung von RTV-Massen aus Standardpolymeren erzeugt werden sollten.

Zur Erhöhung der Viskosität der Polysiloxane und damit der Erniedrigung des Spannungswerts daraus hergestellter RTV-

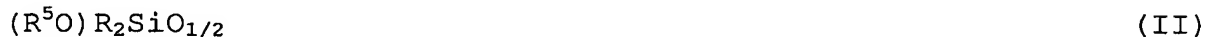
20 Kautschuke können längere Polymere aus kürzeren durch Kettenverlängerung hergestellt werden. Bekannt ist, dass dazu difunktionelle Silane oder Siloxane verwendet werden können, die eine ausreichend hohe Reaktivität besitzen sollten. So werden in US-A 5,110,967 Si-N heterocyclische Silane beschrieben, die
25 jedoch bedingen, dass bei der Formulierung von RTV-Massen spezielle Vernetzer nötig sind. Verbindungen wie Bisacetamidossilane (siehe z.B. US-A 5,290,826), Bisacetoxysilane (siehe z.B. US-A 842,586) oder Bisaminosilane (siehe z.B. EP-A 74 001) setzen bei der Vulkanisation gesundheitlich bedenkliche bzw.
30 korrosive Spaltprodukte frei. Bisacetoxysilane benötigen zudem den Zusatz aminischer Verbindungen (siehe z.B. US-A 842,586). Bevorzugt ist deshalb sehr häufig Alkohol als Spaltprodukt, wobei für eine schnelle Reaktion mit silanolendständigen

Siloxanen die in US-A 5,300,612 und US-A 5,470,934 beschriebenen Dialkoxysilane bzw. -siloxane im allgemeinen ungeeignet sind. Werden Aminomethyldialkoxymethylsilane benutzt findet zwar eine schnelle Reaktion mit Polysiloxanen statt, aber das resultierende Polymer wird bei der Verwendung in RTV-Massen in der Gegenwart von immer vorhandenen, aktiven Wasserstoff enthaltenden Stoffen, wie etwa Alkohol, auch wieder abgebaut. Derart geschädigte RTV-Massen vulkanisieren meist nicht mehr.

- 10 Gegenstand der Erfindung sind Organopolysiloxane enthaltend mindestens eine Einheit der Formel



mindestens eine Einheit der Formel



- 15 sowie mindestens eine Einheit der Formel



wobei

R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

- 20 R' , R^3 , R^4 , R^7 , R^8 und R^9 jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und eine für R angegebene Bedeutung haben,

R^1 und R^{10} jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und Wasserstoffatom bedeuten oder eine für R

- 25 angegebene Bedeutung haben,

R^2 einen Rest $-C(=O)-NH-R^3$ oder einen Rest $-C(=O)(OR^4)$ bedeutet,

R^5 gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einen Rest $-(R'_2Si-R^6-)_ySi(OX)_aR^{7}_{3-a}$ bedeutet,

- 30 X die Bedeutung von $-C(=O)-R^8$, $-N=CR^9_2$ oder eine für Rest R angegebene Bedeutung hat,

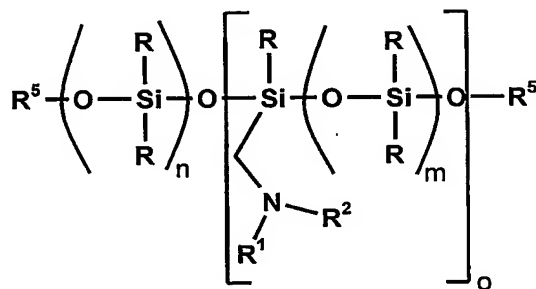
R^6 gleich oder verschieden sein kann und einen zweiwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

a gleich 1, 2 oder 3 ist und

y 0 oder 1 ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen von dem Begriff Organopolysiloxane sowohl polymere, oligomere wie auch dimere Siloxane mitumfasst werden, bei denen ein Teil der Siliciumatome
 5 auch durch andere Gruppen als Sauerstoff, wie etwa über -N- oder -C-, miteinander verbunden sein können.

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Organopolysiloxanen um solche der Formel (IV)
 10



wobei

R, R¹, R² und R⁵ die oben dafür angegebenen Bedeutungen haben,

15 o ≥ 1 ist,

m ≥ 1 ist und

n ≥ 1 ist,

mit der Maßgabe, dass

die einzelnen Einheiten beliebig im Molekül verteilt sein können.
 20

Die Werte für m, n und o sind so gewählt, dass die Viskosität der erfindungsgemäßen Organopolysiloxane der Formel (IV) bevorzugt zwischen 5 000 und 1 000 000 mPa's, besonders bevorzugt
 25 zwischen 20 000 und 500 000 mPa's, insbesondere zwischen 50 000 und 200 000 mPa's, liegt, jeweils bezogen auf 20°C.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Organopolysiloxanen um solche der Formel (I) mit einem Verhältnis von n:o von bevorzugt ≥ 1 , besonders bevorzugt ≥ 50 , insbesondere ≥ 100 .

5

Bevorzugt handelt es sich bei den Resten R, R', R³, R⁴, R⁷, R⁸ und R⁹ jeweils unabhängig voneinander um einwertige, gegebenenfalls mit Heteroatomen wie Stickstoffatom, Halogenenatom und Sauerstoffatom substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis
10 12 Kohlenstoffatomen.

Beispiele für Reste R, R', R³, R⁴, R⁷, R⁸ und R⁹ sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-,
15 neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, und Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Cycloalkylreste, wie
20 Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methylcyclohexylreste; Alkenylreste, wie der Vinyl-, 5-Hexenyl-, Cyclohexenyl-, 1-Propenyl-, Allyl-, 3-Butenyl- und 4-Pentenylrest; Alkinylreste, wie der Ethinyl-, Propargyl- und 1-Propinylrest; Arylreste, wie der Phenylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

Beispiele für substituierte Reste R, R', R³, R⁴, R⁷, R⁸ und R⁹ sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluor-isopropylrest, der Heptafluoriso-
30 propylrest und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest, sowie alle für R, R', R³, R⁴, R⁷, R⁸ und R⁹ oben genannten Reste, die mit Mercaptogruppen, epoxyfunktionellen Gruppen, Carboxygruppen, Ketogruppen, Enamingruppen, Aminogrup-

pen, Aminoethylaminogruppen, iso-Cyanatogruppen, Aryloxygruppen, Acryloxygruppen, Methacryloxygruppen, Hydroxygruppen und Halogengruppen substituiert sein können.

- 5 Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R um einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methylrest.

- 10 Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R' um einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methylrest.

- 15 Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R³ um gegebenenfalls mit zweiwertigen Resten der Formel -NH-C(=O)- substituierte Alkyl- oder Arylreste, insbesondere um Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

- 20 Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R⁴ um einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methyl- und den Ethylrest.

- 25 Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R⁷ um einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methylrest.

- Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R⁸ um einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methylrest.

- 30 Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R⁹ um einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methyl- oder Ethylrest.

- 35 Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R¹⁰ um Wasserstoffatom.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R^1 um einen für R oben angegebenen Rest, besonders bevorzugt um Alkyl- oder Aralkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Cyclohexyl-, Methyl- oder Ethylrest.

5

Bevorzugt handelt es sich bei Rest R^2 um den Rest $-C(=O)-NH-R^3$ mit R^3 gleich der obengenannten Bedeutung, besonders bevorzugt um Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

10 Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R^6 um zweiwertige, gegebenenfalls mit Heteroatomen wie Stickstoffatom, Halogenatom und Sauerstoffatom substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

15 Beispiele für zweiwertige Reste R^6 sind Alkylenreste, wie der Methylen-, Ethylen-, n-Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, tert.-Butylen-, n-Pentylen-, iso-Pentylen-, neo-Pentylen-, tert.-Pentylenrest, Hexylenreste, wie der n-Hexylenrest, Heptylenreste, wie der n-Heptylenrest, Octylenreste, wie
20 der n-Octylenrest und iso-Octylenreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylenrest, Nonylenreste, wie der n-Nonylenrest, Decylenreste, wie der n-Decylenrest, Dodecylenreste, wie der n-Dodecylenrest; Alkenylenreste, wie der Vinyl- und der Allylenrest; Cycloalkylenreste, wie Cyclopentylen-, Cyclohexylen-, Cycloheptylenreste und Methylcyclohexylenreste; Arylenreste, wie der
25 Phenyl- und der Naphthylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylenreste, Xylylenreste und Ethylphenylenreste; Aralkylenreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylenrest.

30

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R^6 um Ethylen- oder Propylenreste, insbesondere um den Ethylenrest.

Bevorzugt ist y gleich 0.

Bevorzugt hat a den Wert 2.

Bevorzugt hat X eine für Rest R angegebene Bedeutung sowie
5 $-N=CR^9_2$, wobei der Methylrest besonders bevorzugt ist.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R^5 um Alkoxysilylgruppen und Wasserstoffatom, insbesondere um Alkoxysilylreste.

10

Beispiele für die erfindungsgemäßen Organopolysiloxane sind
 $HO-(Me_2SiO)_{500}-SiMe[CH_2-NCy-(C=O)NHCy]-(OSiMe_2)_{500}-OH$,
 $(MeO)_2MeSi-O-(Me_2SiO)_{650}-SiMe[CH_2-NCy-(C=O)NHCy]-(OSiMe_2)_{650}-O-SiMe(OMe)_2$,

15

$HO-(Me_2SiO)_{500}-\{SiMe[CH_2-NCy-(C=O)NHCy]-(OSiMe_2)_{500}-O\}_3H$ und
 $(MeO)_2MeSi-O-(Me_2SiO)_{1000}-\{SiMe[CH_2-NCy-(C=O)NHCy]-(OSiMe_2)_{1000}-O\}_2-SiMe(OMe)_2$, wobei Cy für Cyclohexyl- und Me für Methylrest steht.

20

Die erfindungsgemäßen Organopolysiloxane haben den Vorteil, dass sie eine hohe Stabilität hinsichtlich des Abbaus während der Lagerung aufweisen.

25

Des weiteren haben die erfindungsgemäßen Organopolysiloxane den Vorteil, dass sie universell in kondensationsvernetzenden Massen eingesetzt werden können, ohne dass ein Polymerabbau und damit Vulkanisationsstörungen auftreten.

30

Die erfindungsgemäßen Organopolysiloxane können nach beliebigen, in der siliciumorganischen Chemie bekannten Verfahren hergestellt werden.

Nach einer bevorzugten Verfahrensweise werden in einem
ersten Schritt

mit Hydroxygruppen terminierte Organopolysiloxane mit Silanen der Formel



5

und/oder deren Teilhydrolysaten, wobei R und R^1 eine der oben genannten Bedeutungen haben und R^{11} gleich oder verschieden sein kann und eine für R angegebene Bedeutung hat, umgesetzt und in einem

10 zweiten Schritt

die Aminogruppen des in der ersten Stufe erhaltenen Umsetzungsproduktes mit Verbindungen, ausgewählt aus Isocyanaten, reaktiven Isocyanatderivaten und reaktiven Carbonsäurederivaten, wie z.B. Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäurechloriden, zu Harnstoffgruppen oder Carbamatgruppen umgewandelt.

15

Falls eine weitere Verzweigung der erfindungsgemäßen Organopolysiloxane erwünscht wird, können im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens z.B. auch oligo-funktionelle Isocyanate verwendet werden, so dass mehrere Siloxanpolymere, z.B. des Typs der Formel (I) über Rest R^3 verknüpft sind.

20

Nach einer besonders bevorzugten Verfahrensweise werden in einem

25 ersten Schritt

mit Hydroxygruppen terminierte Organopolysiloxane mit Silanen der Formel



30

und/oder deren Teilhydrolysaten, wobei R und R^1 eine der oben genannten Bedeutungen haben und R^{11} gleich oder verschieden sein kann und eine für R angegebene Bedeutung hat,

umgesetzt und in einem

zweiten Schritt

die Aminogruppen des in der ersten Stufe erhaltenen Umsetzungsproduktes mit Isocyanaten zu Harnstoffgruppen umgewandelt.

5

Falls erwünscht, können abschließend die erfindungsgemäß hergestellten Organopolysiloxane in einem dritten Schritt mit Organosiliciumverbindungen, wie z.B. Silanen der Formel $\text{Si}(\text{OX})_a \cdot \text{R}'^{7_{4-a'}}$ (VI), nach üblichen Methoden, die dem Fachmann in der Siloxanchemie bekannt sind, endblockiert werden, wobei X und R' die

10 xanchemie bekannt sind, endblockiert werden, wobei X und R' die oben angegebenen Bedeutungen haben und a' 2, 3 oder 4 ist.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Organopolysiloxane, dadurch gekennzeichnet, dass

15 ne, dadurch gekennzeichnet, dass

in einem ersten Schritt

mit Hydroxygruppen terminierte Organopolysiloxane mit Silanen der Formel



und/oder deren Teilhydrolysaten, wobei R und R¹ eine der oben genannten Bedeutungen haben und R¹¹ gleich oder verschieden sein kann und eine für R angegebene Bedeutung hat,

25 umgesetzt werden,

in einem zweiten Schritt

die Aminogruppen des in der ersten Stufe erhaltenen Umsetzungsproduktes mit Verbindungen, ausgewählt aus Isocyanaten, reaktiven Isocyanatderivaten und reaktiven Carbonsäurederivaten, zu

30 Harnstoffgruppen oder Carbamatgruppen umgewandelt werden und

gegebenenfalls in einem dritten Schritt

die im zweiten Schritt erhaltenen Organopolysiloxane mit Silanen der Formel $\text{Si}(\text{OX})_a \cdot \text{R}'^{7_{4-a'}}$ (VI) endblockiert werden, wobei X

und R^7 die oben angegebenen Bedeutungen haben und a' 2, 3 oder 4 ist.

Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten
5 Silane der Formel (V) sind $CyHN-CH_2-Si(CH_3)(OCH_2CH_3)_2$, $C_6H_5-CH_2-$
 $HN-CH_2-Si(CH_3)(OCH_3)_2$ und $(H_3C-CH_2)HN-CH_2-Si(CH_3)(OCH_2CH_3)_2$, wobei
Cy Cyclohexylrest bedeutet.

Im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Sila-
10 ne der Formel (V) in Mengen eingesetzt, dass das molare Ver-
hältnis $Si-OH/OR^{11}$ bevorzugt größer oder gleich 1 ist.

Beispiele für Isocyanate, die im zweiten Schritt des erfin-
dungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden können, sind Cyclohe-
15 xylisocyanat, Isophorondiisocyanat oder Hexamethylen-diisocya-
nat.

Beispiele für reaktive Isocyanatderivate, die im zweiten
Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden kön-
20 nen, sind die Reaktionsprodukte der o.g. Isocyanate mit Phenol
oder Caprolactam.

Beispiele für Carbonsäurederivate, die im zweiten Schritt des
erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden können, sind Es-
25 sigsäureanhydrid und Acetylchlorid.

Falls im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens Iso-
cyanate eingesetzt werden, handelt es sich bevorzugt um molare
Mengen von 100 bis 120 %, bezogen auf die eingesetzten Silane
30 der Formel (V).

Falls im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens Car-
bonsäurederivate eingesetzt werden, handelt es sich bevorzugt

um molare Mengen von 100 -130 %, bezogen auf die eingesetzten Silane der Formel (V).

Falls der dritte Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt wird, werden Silane der Formel (VI) bevorzugt in Mengen von 1 bis 5 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des eingesetzten hydroxyterminierten Polysiloxanes, verwendet.

Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Komponenten kann es sich jeweils um eine Art einer solchen Komponente wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei Arten einer jeweiligen Komponente handeln.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen von bevorzugt 5 bis 100°C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur, also etwa 20°C, und einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa 900 bis 1100 hPa, durchgeführt.

Die einzelnen Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens können separat oder als sog. Eintopfreaktion in einem Reaktionsgefäß durchgeführt werden.

Während der erfindungsgemäßen Umsetzung entsteht $R^{11}-OH$, der in der Reaktionsmasse verbleiben oder nach bekannten Methoden entfernt werden kann, wobei R^{11} die obengenannte Bedeutung hat.

Insgesamt ergibt sich somit ein Produktionsprozess, der ausschließlich schnelle Reaktionen umfaßt, so dass das erfindungsgemäße Verfahren sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass es schnell und einfach in der Durchführung ist, wobei leicht verfügbare Rohstoffe als Edukte eingesetzt werden.

5 Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass es als Eintopfreaktion (oder sukzessive Reaktion im Falle der kontinuierlichen Produktion) geführt werden kann, da keinerlei Deaktivierung irgendwelcher Zusätze oder eine Aufbereitung des hergestellten Organopolysiloxans nach einem der Teil-
10 schritte nötig ist.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass die hergestellten Organopolysiloxane direkt weiterverwendet werden können, z.B. bei der Herstellung von RTV-Massen.

15

Die erfindungsgemäßen bzw. erfindungsgemäß hergestellten Organopolysiloxane können für alle Zwecke eingesetzt werden, für die auch bisher Organopolysiloxane eingesetzt wurden. Insbesondere eignen sich zur Herstellung von bei Raumtemperatur ver-
20 netzbaren Massen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind durch Kondensationsreaktion vernetzbare Massen, dadurch gekennzeichnet, dass sie erfindungsgemäße bzw. erfindungsgemäß hergestellte Organopolysiloxane enthalten.
25

Die erfindungsgemäßen Massen können neben den erfindungsgemäßen Organopolysiloxanen alle Komponenten enthalten, die auch bisher zur Herstellung von bei Raumtemperatur vernetzbaren Organopolysiloxanmassen, sog. RTV-Massen, eingesetzt wurden. Bei den hydrolysierbaren Gruppen, welche die eingesetzten, an der Vernetzungsreaktion beteiligten Organosiliciumverbindungen aufweisen können, kann es sich um beliebige Gruppen handeln, wie Acet-
30

oxy-, Oximato- und Organyloxygruppen, wie Ethoxyreste, Alkoxyethoxyreste und Methoxyreste, wobei es sich bevorzugt um einkomponentige durch Organyloxygruppen bei Raumtemperatur vernetzbare Massen handelt.

5

Beispiele für Komponenten, die bei der Bereitung der erfindungsgemäßen RTV-Massen verwendet werden können, sind Kondensationskatalysatoren, verstärkende Füllstoffe, nichtverstärkende Füllstoffe, Pigmente, lösliche Farbstoffe, Riechstoffe, Weichmacher, wie bei Raumtemperatur flüssige, durch Trimethylsiloxygruppen endblockierte Dimethylpolysiloxane oder Phosphorsäureester, Fungicide, harzartige Organopolysiloxane, einschließlich solcher aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ - und $\text{SiO}_{4/2}$ -Einheiten, rein organische Harze, wie Homo- oder Mischpolymerisate des Acrylnitrils, Styrols, Vinylchlorids oder Propylens, wobei solche rein organischen Harze, insbesondere Mischpolymerisate aus Styrol und n-Butylacrylat, bereits in Gegenwart von in den endständigen Einheiten je eine Si-gebundene Hydroxylgruppe aufweisendem Diorganopolysiloxan durch Polymerisation der genannten Monomeren mittels freier Radikale erzeugt worden sein können, Korrosionsinhibitoren, Polyglykole, die verestert und/oder verethert sein können, Oxidationsinhibitoren, Hitzestabilisatoren, Lösungsmittel, Mittel zur Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften, wie leitfähiger Ruß, flammabweisend machende Mittel, Lichtschutzmittel und Mittel zur Verlängerung der Hautbildungszeit, wie Silane mit SiC-gebundenen Mercaptoalkylresten, sowie zellenerzeugende Mittel, z.B. Azodicarbonamid. Desgleichen können Haftvermittler, vorzugsweise amino-alkylfunktionelle Silane wie γ -Aminopropyltriethoxysilan, zugegeben werden.

30

Zur Bereitung der erfindungsgemäßen Massen werden vorzugsweise Kondensationskatalysatoren eingesetzt. Dabei kann es sich um beliebige Kondensationskatalysatoren handeln, die auch bisher

in unter Ausschluss von Wasser lagerfähigen, bei Zutritt von Wasser bei Raumtemperatur zu Elastomeren vernetzenden Massen hergestellt worden sind, vorliegen konnten.

- 5 Beispiele für solche Kondensationskatalysatoren sind organische Verbindungen von Zinn, Zink, Zirkonium, Titan und Aluminium. Bevorzugt unter diesen Kondensationskatalysatoren sind Butyltitanate und organische Zinnverbindungen, wie Di-n-butylzinndiacetat, Di-n-butylzinndilaurat und Umsetzungsprodukte von je
- 10 Molekül mindestens zwei über Sauerstoff an Silicium gebundene, gegebenenfalls durch eine Alkoxygruppe substituierte, einwertige Kohlenwasserstoffreste als hydrolysierbare Gruppen aufweisendem Silan oder dessen Oligomer mit Diorganozinndiacylat, wobei in diesen Umsetzungsprodukten alle Valenzen der Zinnatome
- 15 durch Sauerstoffatome der Gruppierung $\equiv\text{SiOSn}\equiv$ bzw. durch SnC -gebundene, einwertige organische Reste abgesättigt sind.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen RTV-Massen Füllstoffe. Beispiele für Füllstoffe sind nicht verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von bis zu 50

20 m^2/g , wie Quarz, Diatomeenerde, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat, Zeolithe, Metalloxidpulver wie Aluminium-, Titan-, Eisen- oder Zinkoxide bzw. deren Mischoxide, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Gips, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Bornitrid, Glas- und Kunststoffpulver, wie Polyacrylnitrilpulver; verstärkende

25 Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von mehr als 50 m^2/g wie pyrogen hergestellte Kieselsäure, gefällte Kieselsäure, Ruß wie Furnace- und Acetylenruß und Silicium-Aluminium-Mischoxide großer BET-Oberfläche; faserförmige Füllstoffe

30 wie Asbest sowie Kunststofffasern.

Die genannten Füllstoffe können hydrophobiert sein, beispielsweise durch die Behandlung mit Organosilanen bzw. -siloxanen

oder mit Stearinsäure oder durch Veretherung von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen. Bei alleiniger Verwendung von verstärkender Kieselsäure als Füllstoff können transparente RTV-Massen hergestellt werden.

5

Bei den zur Bereitung der erfindungsgemäßen Massen eingesetzten Komponenten kann es sich jeweils um eine Art einer solchen Komponente wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei Arten einer jeweiligen Komponente handeln.

10

Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen vernetzbaren Massen um solche, die

- (A) erfindungsgemäße Organopolysiloxane,
 - (B) Vernetzer mit mindestens drei Organyloxyresten,
 - 15 (C) Kondensationskatalysatoren und
 - (D) Füllstoff
- enthalten.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäßen vernetzbaren Massen um solche, die

- (A) erfindungsgemäße Organopolysiloxane,
 - (B) 0,01 bis 5 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile (A), Silane mit mindestens drei Alkoxyresten und/oder deren Teilhydrolysate,
 - 25 (C) 0,01 bis 3 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile (A), Kondensationskatalysatoren und
 - (D) 0,5 bis 20 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile (A), Füllstoff
- enthalten.

30

Die erfindungsgemäßen Massen können auf beliebige und bisher bekannte Art und Weise hergestellt werden, wie z.B. durch einfaches Vermischen der einzelnen Komponenten, wobei als Kompo-

nente (A) eingesetztes erfindungsgemäßes Siloxan in situ hergestellt werden kann.

Für die Vernetzung der erfindungsgemäßen RTV-Massen reicht der übliche Wassergehalt der Luft aus. Die Vernetzung kann, falls erwünscht, auch bei höheren oder niedrigeren Temperaturen als Raumtemperatur, z.B. bei -5 bis 10°C oder bei 30 bis 50°C, durchgeführt werden. Die Vernetzung wird bevorzugt bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre durchgeführt, also etwa 900 bis 1100 hPa.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formkörper, hergestellt durch Vernetzung der erfindungsgemäßen Massen.

15

Die erfindungsgemäßen Massen können für alle Zwecke eingesetzt werden, für die auch bisher durch Kondensationsreaktion bei Raumtemperatur vernetzbare Massen eingesetzt worden sind. Sie eignen sich somit ausgezeichnet beispielsweise als Abdichtungsmassen für Fugen, einschließlich senkrecht verlaufender Fugen, und ähnlichen Leerräumen, z.B. von Gebäuden, Land-, Wasser- und Luftfahrzeugen, oder als Klebstoffe oder Verkittungsmassen, z.B. im Fensterbau oder bei der Herstellung von Vitrinen, sowie zur Herstellung von Schutzüberzügen oder von gummielastischen Formkörpern sowie für die Isolierung von elektrischen oder elektronischen Vorrichtungen. Insbesondere geeignet sind die erfindungsgemäßen RTV-Massen als niedermodule Abdichtungsmassen für Fugen mit möglicher hoher Bewegungsaufnahme.

20

25

30

In den nachstehend beschriebenen Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen mit Prozentsätzen, falls nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Des Weiteren beziehen sich alle Viskositätsangaben auf eine Temperatur von 20°C. Sofern nicht anders

angegeben, werden die nachstehenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei etwa 1000 hPa, und Raumtemperatur, also bei etwa 20°C, bzw. bei einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne
5 zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt.

Im Folgenden soll Cy für Cyclohexylrest stehen.

Beispiel 1

10

500 Gewichtsteile eines silanolendständigen Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 1000 mPa's, 500 Gewichtsteile eines trimethylsilylendständigen Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 100 mPa's werden mit 4 Gewichtsteilen eines Silans der Formel $\text{CyHN-CH}_2\text{-Si(CH}_3\text{)(OCH}_2\text{CH}_3\text{)}_2$ in einem Planetenmischer vermischt und die Viskosität η^1 bestimmt und in Tabelle 1
15 wiedergegeben. Diese Polymermischung wird mit 2 Gewichtsteilen Cyclohexylisocyanat versetzt, und nach 5 Minuten werden 30 Gewichtsteile Methyltrimethoxysilan und 0,15 Gewichtsteile Zinkacetylacetonat zur Katalyse zugegeben. Der Verlauf der Viskosität wird gemessen und in Tabelle 1 wiedergegeben.
20

Vergleichsbeispiel 1

25 500 Gewichtsteile eines silanolendständigen Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 1000 mPa's, 500 Gewichtsteile eines trimethylsilylendständigen Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 100 mPa's werden mit 4 Gewichtsteilen eines Silans der Formel $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{-Si(CH}_3\text{)(OCH}_2\text{CH}_3\text{)}_2$ in einem Planetenmischer vermischt und die Viskosität η^1 bestimmt und in Tabelle 1
30 wiedergegeben. Danach werden 30 Gewichtsteile Methyltrimethoxysilan und 0,15 Gewichtsteile Zinkacetylacetonat zur

Katalyse zugegeben. Der Verlauf der Viskosität wird gemessen und in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1: Viskosität in mPa's

	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1
η^1	1312	560
η nach 2 Stunden	992	480
η nach 2 Tagen	960	200
η nach 3 Tagen	864	170

5

Beispiel 2

In einem Planetenmischer werden 50,0 Gewichtsteile eines silanolendständigen Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 80000 mPa's, 30,0 Gewichtsteile eines trimethylsilylendständigen Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 100 mPa's mit 0,1 Gewichtsteilen eines Silans der Formel $\text{CyHN-CH}_2\text{-Si(CH}_3\text{)(OCH}_2\text{CH}_3\text{)}_2$ vermischt und 5 Minuten gerührt. Diese Polymermischung wird mit 0,07 Gewichtsteilen Cyclohexylisocyanat versetzt, und nach 5 Minuten werden 3,0 Gewichtsteile Methyltrimethoxysilan und 0,015 Gewichtsteile Zinkacetylacetonat zur Katalyse zugegeben. Sobald der Silanolgehalt <30 ppm beträgt, wird mit 1,2 Gewichtsteilen 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 8,5 Gewichtsteilen einer pyrogenen Kieselsäure (BET 150 m²/g) und 0,3 Gewichtsteilen eines Zinnkatalysators, der hergestellt wird durch Umsetzung von Di-n-butylzinndiacetat und Tetraethoxysilan, eine standfeste RTV-Zubereitung compoundingiert. Die so erhaltene Masse wird in einer Dicke von 2 mm auf einer PE-Folie aufgetragen und bei 23°C/50 % rel. Luftfeuchtigkeit gelagert. Die Hautbildungszeit beträgt 15 Minuten; die Masse härtet innerhalb von 24 Stunden durch und ergibt ein elastisches Vulkanisat .

25

Vergleichsbeispiel 2

In einem Planetenmischer werden 50,0 Gewichtsteile eines silanolendständigen Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 80000 mPa's, 30,0 Gewichtsteile eines trimethylsilylendständigen Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 100 mPa's mit 0,1 Gewichtsteilen eines Silans der Formel $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ vermischt und 5 Minuten gerührt. Dann werden 3,0 Gewichtsteile Methyltrimethoxysilan und 0,015 Gewichtsteile Zinkacetylacetonat zugegeben. Sobald der Silanolgehalt <30ppm beträgt, wird mit 1,2 Gewichtsteilen 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 8,5 Gewichtsteilen einer pyrogenen Kieselsäure (BET 150 m²/g) und 0,3 Gewichtsteilen eines Zinnkatalysators, der hergestellt wird durch Umsetzung von Di-n-butylzinndiacetat und Tetraethoxysilan, eine standfeste RTV-Zubereitung compoundiert. Die Masse wird in einer Dicke von 2 mm auf einer PE-Folie aufgetragen und bei 23°C/50 % rel. Luftfeuchtigkeit gelagert. Die Hautbildungszeit beträgt 15 Minuten; die Masse härtet jedoch nicht durch und ergibt kein elastisches Vulkanisat.

20

Beispiel 3

In einem Planetenmischer werden 50,0 Gewichtsteile eines silanolendständigen Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 80000 mPa's, 30,0 Gewichtsteile eines trimethylsilylendständigen Dimethylpolysiloxans mit einer Viskosität von 100 mPa's mit 0,1 Gewichtsteilen eines Silans der Formel $\text{CyHN}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ vermischt und 5 Minuten gerührt. Diese Polymermischung wird mit 0,07 Gewichtsteilen Cyclohexylisocyanat versetzt und nach 5 Minuten werden 3,0 Gewichtsteile Ethyltriacetoxysilan zugegeben. Mit 8,5 Gewichtsteilen einer pyrogenen Kieselsäure (BET 150 m²/g) und 0,01 Gewichtsteilen Dibutylzinndiacetat wird eine standfeste RTV-Zubereitung compoundiert. Die

Masse wird in einer Dicke von 2 mm auf einer PE-Folie aufgetragen und bei 23°C/50 % rel. Luftfeuchtigkeit gelagert. Die Hautbildungszeit beträgt 10 Minuten, die Masse härtet innerhalb von 24 Stunden durch und ergibt ein elastisches Vulkanisat.

Patentansprüche

1. Organopolysiloxane enthaltend mindestens eine Einheit der Formel

5 $R_2SiO_{2/2}$ (I),

mindestens eine Einheit der Formel

$(R^5O)R_2SiO_{1/2}$ (II)

sowie mindestens eine Einheit der Formel

$(R^1R^2N-CR^{10}_2-)RSiO_{2/2}$ (III),

10 wobei

R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

R' , R^3 , R^4 , R^7 , R^8 und R^9 jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und eine für R angegebene Bedeutung

15 haben,

R^1 und R^{10} jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und Wasserstoffatom bedeuten oder eine für R angegebene Bedeutung haben,

R^2 einen Rest $-C(=O)-NH-R^3$ oder einen Rest $-C(=O)(OR^4)$ bedeutet,

20 R^5 gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoffatom oder einen Rest $-(R'_2Si-R^6-)_ySi(OX)_aR^{7}_{3-a}$ bedeutet,

X die Bedeutung von $-C(=O)-R^8$, $-N=CR^9_2$ oder eine für Rest R angegebene Bedeutung hat,

R^6 gleich oder verschieden sein kann und einen zweiwertigen,

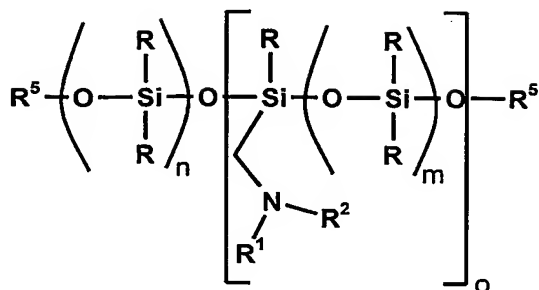
25 gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest bedeutet,

a gleich 1, 2 oder 3 ist und

y 0 oder 1 ist.

2. Organopolysiloxane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

30 dass es sich um solche der Formel (IV)



handelt, wobei

R, R¹, R² und R⁵ die in Anspruch 1 dafür angegebenen Bedeutungen haben,

5 o ≥ 1 ist,

m ≥ 1 ist und

n ≥ 1 ist,

mit der Maßgabe, dass

die einzelnen Einheiten beliebig im Molekül verteilt sein können.

3. Organopolysiloxane gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Werte für m, n und o in Formel (IV) so gewählt sind, dass die Viskosität der Organopolysiloxane zwischen 5 000 und 1 000 000 mPa·s liegt, bezogen auf 20°C.

4. Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxanen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Schritt

mit Hydroxygruppen terminierte Organopolysiloxane mit Silanen der Formel



und/oder deren Teilhydrolysaten, wobei R und R¹ eine der oben genannten Bedeutungen haben und R¹¹ gleich oder verschieden sein kann und eine für R angegebene Bedeutung hat, umgesetzt werden,

in einem zweiten Schritt

die Aminogruppen des in der ersten Stufe erhaltenen Umsetzungs-
produktes mit Verbindungen, ausgewählt aus Isocyanaten, reakti-
ven Isocyanatderivaten und reaktiven Carbonsäurederivaten, zu
5 Harnstoffgruppen oder Carbamatgruppen umgewandelt werden und
gegebenenfalls in einem dritten Schritt

die im zweiten Schritt erhaltenen Organopolysiloxane mit Sila-
nen der Formel $\text{Si}(\text{OX})_{a'}\text{R}^{7}_{4-a'}$ (VI) endblockiert werden, wobei X
und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben und a' 2, 3 oder
10 4 ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass im
zweiten Schritt die Aminogruppen des in der ersten Stufe erhal-
tenen Umsetzungsproduktes mit Isocyanaten zu Harnstoffgruppen
15 umgewandelt werden.

6. Durch Kondensationsreaktion vernetzbare Massen, dadurch ge-
kennzeichnet, dass sie Organopolysiloxane gemäß einem oder meh-
reren der Ansprüche 1 bis 3 oder hergestellt nach Anspruch 4
20 oder 5 enthalten.

7. Vernetzbare Massen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
dass es sich um solche handelt, die

(A) erfindungsgemäße Organopolysiloxane,

25 (B) 0,01 bis 5 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile

(A), Silane mit mindestens drei Alkoxyresten und/oder deren
Teilhydrolysate,

(C) 0,01 bis 3 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile

(A), Kondensationskatalysatoren und

30 (D) 0,5 bis 20 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile

(A), Füllstoff

enthalten.

8. Formkörper, hergestellt durch Vernetzung der Massen gemäß Anspruch 6 oder 7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/E 03/09823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G77/26 C08G77/388 C08L83/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 455 585 A (CIBA-GEIGY) 6 November 1991 (1991-11-06) claims 1,26	1-3
A	EP 1 013 700 A (DOW CORNING) 28 June 2000 (2000-06-28) claim 1	1
A	US 4 633 002 A (PISKOTI) 30 December 1986 (1986-12-30) claim 1	1

☐

Further documents are listed in the continuation of box C.

☒

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 March 2004

Date of mailing of the international search report

10/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lentz, J.C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP93/09823

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0455585	A	06-11-1991	AT 103307 T	15-04-1994
			AU 646033 B2	03-02-1994
			AU 7533591 A	07-11-1991
			CA 2041136 A1	27-10-1991
			DE 69101464 D1	28-04-1994
			DE 69101464 T2	14-07-1994
			DK 455585 T3	02-05-1994
			EP 0455585 A1	06-11-1991
			ES 2063478 T3	01-01-1995
			HK 192496 A	25-10-1996
			IE 911401 A1	06-11-1991
			JP 5070546 A	23-03-1993
			PT 97474 A ,B	31-01-1992
			US 5480946 A	02-01-1996
EP 1013700	A	28-06-2000	AT 224418 T	15-10-2002
			AU 6300899 A	08-06-2000
			CN 1260358 A ,B	19-07-2000
			DE 69902988 D1	24-10-2002
			DE 69902988 T2	28-05-2003
			EP 1013700 A2	28-06-2000
			JP 2000198852 A	18-07-2000
			KR 2000047856 A	25-07-2000
			US 6248855 B1	19-06-2001
US 4633002	A	30-12-1986	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G77/26 C08G77/388 C08L83/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 455 585 A (CIBA-GEIGY) 6. November 1991 (1991-11-06) Ansprüche 1,26	1-3
A	EP 1 013 700 A (DOW CORNING) 28. Juni 2000 (2000-06-28) Anspruch 1	1
A	US 4 633 002 A (PISKOTI) 30. Dezember 1986 (1986-12-30) Anspruch 1	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. März 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/03/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lentz, J.C.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EU/09823

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0455585	A	06-11-1991	AT 103307 T 15-04-1994
		AU 646033 B2 03-02-1994	
		AU 7533591 A 07-11-1991	
		CA 2041136 A1 27-10-1991	
		DE 69101464 D1 28-04-1994	
		DE 69101464 T2 14-07-1994	
		DK 455585 T3 02-05-1994	
		EP 0455585 A1 06-11-1991	
		ES 2063478 T3 01-01-1995	
		HK 192496 A 25-10-1996	
		IE 911401 A1 06-11-1991	
		JP 5070546 A 23-03-1993	
		PT 97474 A ,B 31-01-1992	
		US 5480946 A 02-01-1996	
EP 1013700	A	28-06-2000	AT 224418 T 15-10-2002
		AU 6300899 A 08-06-2000	
		CN 1260358 A ,B 19-07-2000	
		DE 69902988 D1 24-10-2002	
		DE 69902988 T2 28-05-2003	
		EP 1013700 A2 28-06-2000	
		JP 2000198852 A 18-07-2000	
		KR 2000047856 A 25-07-2000	
		US 6248855 B1 19-06-2001	
US 4633002	A	30-12-1986	KEINE